

84

10-1-5CT-21 us

NP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263421

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/087			C 0 3 C 3/087	
// G 0 9 F 9/30	3 1 6		G 0 9 F 9/30	3 1 6 D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-74008

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 西沢 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 磯部 宣子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラスおよびフラットディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】歪点が高く、フロート成形に適した、無アルカリガラスを得る。

【解決手段】歪点が640℃以上であって、モル%表示で実質的に、SiO₂:65~74、Al₂O₃:7~14、B₂O₃:1.5~5.5、MgO:1.5~8、CaO:1.5~8、SrO:1.5~8、BaO:0~1未満、MgO+CaO+SrO+BaO:12~20、からなり、アルカリ金属酸化物およびリンを実質的に含有しない。

copied from 5CT-20 us

【特許請求の範囲】

【請求項1】歪点が640℃以上であって、モル％表示で実質的に、

SiO₂ 65～74、
Al₂O₃ 7～14、
B₂O₃ 1.5～5.5、
MgO 1.5～8、
CaO 1.5～8、
SrO 1.5～8、
BaO 0～1未満、

MgO+CaO+SrO+BaO 12～20、

からなり、アルカリ金属酸化物およびリンを実質的に含有しない無アルカリガラス。

【請求項2】鉛、ヒ素およびアンチモンを実質的に含有しない請求項1記載の無アルカリガラス。

【請求項3】50～350℃での平均熱膨張係数が30×10⁻⁷/℃以上50×10⁻⁷/℃未満である請求項1または2記載の無アルカリガラス。

【請求項4】モル％表示で実質的に、

SiO₂ 66～74、
Al₂O₃ 8～13.5、
B₂O₃ 1.5～5未満、
MgO 2～8、
CaO 2～8、
SrO 2～8、

MgO+CaO+SrO 12～18、

からなり、アルカリ金属酸化物、BaOおよびリンを実質的に含有しない、請求項1、2または3記載の無アルカリガラス。

【請求項5】歪点が650℃以上である請求項4記載の無アルカリガラス。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5記載の無アルカリガラスを少なくとも一方の基板として使用したフラットディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ディスプレイやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せずフロート成形の可能な、無アルカリガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属ないし酸化物薄膜等を形成させるものでは、以下の特性が要求されている。

(1) アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して膜特性を劣化させるため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

(2) 薄膜形成工程で高温にさらされるので、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮(熱収縮)を最小限に抑えるため、高い歪点を有すること。

(3) 半導体形成に用いられる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特にSiO₂やSiN_xのエッチングのためのバッファードフッ酸(フッ酸+フッ化アンモニウム; BHF)、およびITOのエッチングに用いられる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いられる各種の酸(硝酸、硫酸等)、レジスト剥離液、洗浄液のアルカリに対して耐久性があること。

(4) 内部および表面に欠点(泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等)をもたないこと。

10 【0003】上記の要求に加えて、近年では、以下のような状況がある。

(5) ディスプレイの軽量化が要求され、ガラス自身も密度の小さいガラスが望まれてきた。

(6) ディスプレイの軽量化の方法として、基板ガラスの薄板化が望まれてきた。

(7) これまでのアモルファスシリコンタイプの液晶ディスプレイに加え、若干熱処理温度の高い多結晶シリコンタイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】B₂O₃は耐BHF性を向上するが、歪点を下げるおそれがあるため、多く含有すると歪点を上げるのが困難になる。また、B₂O₃は溶解中に揮散しやすい成分であるために、製品ガラス板の不均一(脈理)となりやすく、B₂O₃の少ない組成は製造上メリットがある。

【0005】B₂O₃の含有量の少ない無アルカリガラスとしては、以下のようなものがある。

【0006】特開平4-325435にはB₂O₃を0～3重量%含有しかつCaOが8重量%以上含まれる組成が開示されている。特公平7-98672、特公平7-98673にはいずれもB₂O₃を含有しない組成が開示されているが、溶解に必要な温度が高すぎて溶解が困難である。特開平5-232458にはB₂O₃を0～5モル%含有する組成が開示されているが、SrOを15モル%以上含有し、熱膨張係数が高い。特開平5-193980にはB₂O₃を1～7モル%含有する組成が開示されているが、BaOを4.5モル%以上含有し、耐BHF性に劣る場合がある。

40 【0007】本発明の目的は、上記欠点を解決し、B₂O₃含有量が少ないながら耐BHF性を維持し、溶解・成形が容易で、フロート成形が可能な無アルカリガラスを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、歪点が640℃以上であって、モル％表示で実質的に、

SiO₂ 65～74、
Al₂O₃ 7～14、
B₂O₃ 1.5～5.5、
MgO 1.5～8、

3

CaO 1.5~ 8、
 SrO 1.5~ 8、
 BaO 0~ 1未満、MgO+CaO+
 SrO+BaO 12~20、からなり、アルカリ金属
 酸化物およびリンを実質的に含有しない無アルカリガラ
 スである。

【0009】

【発明の実施の形態】次に上記の通り各成分の組成範囲
 を限定した理由について述べる。

【0010】SiO₂は65モル%（以下%と記載す
 る）未満では歪点が充分に上げられないとともに、化学
 耐久性（特に耐酸性（例えば塩酸））が悪化し、熱膨張
 係数が増大し、密度も上昇する。74%超では溶解性が
 低下し、失透温度も上昇する。66~74%がより好ま
 しい。

【0011】Al₂O₃はガラスの分相性を抑制し、熱
 膨張係数を下げ、歪点を上げるが、7%未満ではこの効
 果があらわれず、14%超ではガラスの溶解性が悪くな
 ったり、失透温度を上昇させる。8~13.5%がより
 好ましい。

【0012】B₂O₃はガラスの溶解反応性を良くし、
 また、失透温度を低下させるため1.5%以上添加され
 るが、5.5%超では歪点が低くなる。1.5%以上5
 %未満がより好ましい。

【0013】MgOはアルカリ土類金属酸化物中では熱
 膨張係数を高くせず、かつ歪点を過大には低下させない
 という特徴を有し、溶解性も向上させるため1.5%以
 上添加される。8%超ではBHFによる白濁やガラスの
 分相、失透温度の上昇が生じるおそれがある。2~8%
 がより好ましい。

【0014】CaOはMgOに次いでアルカリ土類金属
 酸化物中では熱膨張係数を高くせず、かつ歪点を過大に
 は低下させないという特徴を有し、溶解性も向上させる
 ため1.5%以上添加される。8%超ではBHFによる
 白濁やガラスの分相、失透温度の上昇が生じるおそれ
 があり、失透温度が、成形性の目安となるlog η =4.
 0の温度より高くなるおそれがある。2~8%がより好
 ましい。

【0015】SrOはガラスの分相を抑制し、ガラスの
 溶解性も向上させ、BHFによる白濁に対し比較的有效
 な成分であるため、1.5%以上含有される。8%超で
 は熱膨張係数が増大する。2~8%がより好ましい。

【0016】BaOは、耐BHF性を低下させ、ガラス
 の熱膨張係数、密度を過大に増加させるおそれがあるの
 で1%未満とする。より好ましくは実質的に無添加とす
 る。

【0017】MgO、CaO、SrO、BaOは、ガラ
 スの溶解性を確保するため、含量で12%以上含有され
 る。20%超では熱膨張係数が大きくなりすぎるおそれ
 がある。好ましくは、BaOを実質的に含有せず、Mg

4

O、CaO、SrOを含量で12~18%とする。

【0018】本発明によるガラスは上記成分以外にガラ
 スの溶解性、清澄性、成形性を改善するため、ZnO、
 Fe₂O₃、SO₃、F、Clを総量で5%以下添加が
 できる。

【0019】一方、本発明によるガラスはアルカリ金属
 酸化物およびリンを実質的に含有しない。ガラス基板上
 に形成される膜特性や半導体特性を劣化させないため
 である。また、鉛、ヒ素、アンチモンなどは実質的に含有
 しないことが好ましい。

【0020】本発明のガラスは、典型的には、歪点が6
 40℃以上である。特に、ディスプレイ製造時の熱処理
 による収縮を小さく抑えるためには、歪点が650℃以
 上であることが好ましい。

【0021】さらに、本発明のガラスは、50~350
 ℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
 未満であることが好ましい。より好ましくは、
 $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

【0022】本発明のガラスは、例えば次のような方法
 で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標成分
 になるように調合し、これを溶解炉に連続的に投入し、
 1500~1600℃に加熱して熔融する。この熔融ガ
 ラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切
 断する。

【0023】

【実施例】各成分の原料を目標組成になるように調合
 し、白金坩堝を用いて1500~1600℃の温度で溶
 解した。溶解にあたっては、白金スターラーを用い攪拌
 しガラスの均質化を行った。次いで溶解ガラスを流し出
 し、板状に成形後徐冷した。

【0024】表には、ガラス組成と併せて、熱膨張係
 数、歪点、密度、高温粘性（溶解性の目安となる粘度 η
 が100ポイズを示す温度（log η =2.0の温度）
 とフロート成形性の目安となる粘度 η が10000ポイ
 ズを示す温度（log η =4.0の温度））、失透温
 度、BHFに浸漬したときの重量減、およびBHFに浸
 漬したときのヘイズ値を示した。各特性は、以下のよう
 に測定した。

【0025】熱膨張係数（ $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）：示差熱膨張
 計を用い、石英ガラスを参照試料として毎分5℃で昇温
 しながら、室温~屈伏点までの熱膨張曲線を測定し、5
 0~350℃の平均熱膨張係数を読み取り、記録した。

【0026】歪点（℃）：JIS R3103に記載の
 ファイバー法による。

【0027】密度（g/cc）：アルキメデス法によ
 る。

【0028】高温粘性（℃）：回転粘度計による。

【0029】失透温度（℃）：粉碎したガラスを一度1
 100℃で1日間熱処理し、内部に結晶が存在している
 のを光学顕微鏡にて確認し、これを再び1300~14

00℃に温度保持した電気炉中で20時間熱処理して、内部の結晶が消滅する温度を記録した。

【0030】BHF重量減 (mg/cm^2) : 50%フッ酸と40%フッ化アンモニウム水溶液を1:9(体積比)で混合した液に25℃で20分浸漬したときのガラスの単位面積あたりの重量減少量である。

【0031】ヘイズ値(%) : 上記のBHF処理をし、洗浄、乾燥したガラスについて、光を当てたとき、ガラスの曇りにより散乱される光の割合である。スガ試験機社製ヘイズメーターにて測定した。

【0032】表から明らかなように、実施例のいずれのガラスも、熱膨張係数は $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低い値を示し、また、歪点は650℃以上と高*

*く、高温での熱処理に充分耐えられるものであることがわかる。

【0033】また、溶解性の目安となる $\log \eta = 2$ の温度は1760℃以下であり、溶解法により製造できることがわかる。さらに、成形性の目安となる $\log \eta = 4$ の温度は失透温度より高いため、成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。

【0034】また、BHF処理による重量減もヘイズの発生も少なく、ディスプレイパネルの基板用として実用的であると考えられる。

【0035】

【表1】

	1	2	3	4	5
モル%					
SiO_2	69.0	69.0	69.0	69.0	70.0
Al_2O_3	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
B_2O_3	2.0	3.0	4.0	5.0	3.0
MgO	6.0	5.7	5.3	5.0	5.3
CaO	6.0	5.7	5.3	5.0	5.3
SrO	6.0	5.7	5.3	5.0	5.3
熱膨張係数	40	39	37	36	37
歪点 (℃)	700	695	695	690	700
密度 (g/cc)	2.57	2.54	2.52	2.50	2.52
高温粘性					
T at $\log \eta = 2$	1670	1690	1700	1710	1710
T at $\log \eta = 4$	1300	1310	1340	1340	1350
失透温度	1300	1300	1300	1300	1325
BHF重量減	0.73	0.67	0.64	0.55	0.64
ヘイズ値	1	<1	<1	<1	<1

【0036】

※ ※【表2】

	6	7	8	9	10
モル%					
SiO ₂	71.0	72.0	69.0	69.0	69.0
Al ₂ O ₃	11.0	11.0	13.0	12.0	10.0
B ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
MgO	5.0	4.7	5.0	5.3	6.0
CaO	5.0	4.7	5.0	5.3	6.0
SrO	5.0	4.7	5.0	5.3	6.0
熱膨張係数	36	34	35	37	40
歪点 (℃)	700	705	710	700	690
密度 (g/cc)	2.50	2.47	2.51	2.53	2.56
高温粘性					
T at log η =2	1740	1760	1700	1700	1680
T at log η =4	1370	1390	1360	1350	1330
失透温度	1350	1375	1350	1325	1300
BHF重量減	0.66	0.61	0.75	0.70	0.69
ヘイズ値	<1	<1	<1	<1	<1

【0037】

* * 【表3】

	11	12	13	14	15
モル%					
SiO ₂	69.0	69.0	69.0	69.0	67.0
Al ₂ O ₃	9.0	11.0	11.0	11.0	11.0
B ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
MgO	6.3	2.4	7.3	7.3	6.3
CaO	6.3	7.3	2.4	7.3	6.3
SrO	6.3	7.3	7.3	2.4	6.3
熱膨張係数	42	42	38	36	41
歪点 (℃)	685	690	695	690	680
密度 (g/cc)	2.58	2.59	2.55	2.50	2.59
高温粘性					
T at log η =2	1670	1690	1670	1700	1640
T at log η =4	1320	1360	1350	1310	1310
失透温度	1300	1300	1300	1300	1300
BHF重量減	0.67	0.67	0.65	0.68	0.62
ヘイズ値	<1	<1	<1	<1	<1

【0038】

※レイ用基板、フォトマスク基板、TFTタイプのディスプレイ基板等、かかる特性を要求する用途に好適である。

【発明の効果】本発明によるガラスは、歪点が高く、B₂O₃含有量が少ないながら耐BHF性を維持し、熔解が比較的容易で、フロート成形が可能であり、ディスプレイ※

THIS PAGE BLANK (USPTO)